

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

BSK13  
(203)205-800  
0171-1070P  
New  
314104  
WATANABE et al  
1001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月 7日

出願番号 Application Number: 特願 2003-061476

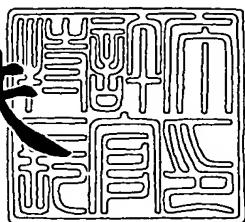
[ST. 10/C]: [JP 2003-061476]

出願人 Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年 8月 22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 15070  
【提出日】 平成15年 3月 7日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 G03F 7/039  
【発明者】  
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内  
【氏名】 渡辺 武  
【発明者】  
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内  
【氏名】 畠山 潤  
【発明者】  
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内  
【氏名】 金生 剛  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002060  
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100079304  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小島 隆司  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100114513  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 重松 沙織

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100120721

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 小林 克成

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

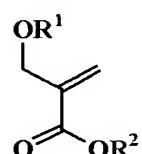
【書類名】 明細書

【発明の名称】  $\alpha$  位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化  
合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で示される  $\alpha$  位メチル基に酸素置換基を有  
する脂環含有メタクリレート化合物。

【化1】

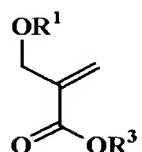


(1)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基で、このアルキル基は  
ハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシ  
アノ基を含んでいてもよい。R<sup>2</sup>は炭素数3～20の脂環構造を有する1価の有  
機基を表す。)

【請求項 2】 下記一般式（2）で示される  $\alpha$  位メチル基に酸素置換基を有  
する脂環含有メタクリレート化合物。

【化2】



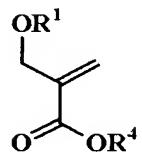
(2)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基で、このアルキル基は  
ハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシ  
アノ基を含んでいてもよい。R<sup>3</sup>は炭素数4～20の脂環構造を有する3級アル  
キル基を表す。)

【請求項 3】 下記一般式（3）で示される  $\alpha$  位メチル基に酸素置換基を有

する脂環含有メタクリレート化合物。

### 【化3】



(3)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基で、このアルキル基はハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基を含んでいてもよい。R<sup>4</sup>は炭素数4～20のラクトン構造を有する有機基を表す。)

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料のベース樹脂用のモノマーとして有用かつ新規な $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーは、0.3μm以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

#### 【0003】

エキシマレーザー光、特に波長193nmのArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーで用いられるレジスト材料に対しては、該波長における高い透明性を確保することは当然として、薄膜化に対応できる高いエッティング耐性、高価な光学系材料に負担をかけない高い感度、そして何よりも、微細な

パターンを正確に形成できる高い解像性能を併せ持つことが求められている。これらの要求を満たすためには、高透明性、高剛直性かつ高反応性のベース樹脂の開発が必要であるが、現在知られている高分子化合物の中には、これらの特性をすべて十分に満たすものもなく、未だレジスト材料の改善が強く求められているのが現状である。

#### 【0004】

高透明性樹脂としては、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体の共重合体がもつとも一般的であり、レジスト材料としてこれまで盛んに開発が行われてきた。アクリル酸又はメタクリル酸誘導体の共重合体は、主鎖の構造上剛直性を高め、必要なエッティング耐性を確保するためにエステル置換基としてアダマンチル基などの脂環構造を導入する必要がある（特許文献1：特開平4-39665号公報参照）。一方で脂環構造の導入によりポリマーの撥水性が増すため、現像液であるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液による円滑な現像が妨げられ、特に超微細パターンでの形状不良、ひいてはパターン崩壊を引き起こしやすいという悪影響もある。従って、これらの高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料を調製した場合、解像性は足りていても、エッティングには耐えられない、あるいは許容できるエッティング耐性を有していても低解像性で性能不十分という結果に陥ってしまう。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平4-39665号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、300nm以下の波長、特にArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーにおいて、エッティング耐性及び解像性共に優れたレジスト材料用の重合体の原料となるモノマーとして有用な $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

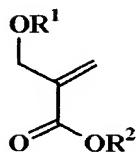
本発明者は上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、後述の方法により、下記一般式（1）、（2）及び（3）で示される $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物が高収率かつ簡便に得られ、更に、この $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物を重合して得られる高分子化合物はエキシマレーザーの露光波長での透明性が高く、これをベース樹脂として用いたレジスト材料が、エッティング耐性及び解像性に優れることを見出した。このうちエッティング耐性については本発明化合物の脂環部分の寄与が大きいと考えられる。一方、優れた解像性に関しては本発明化合物中のオキシメチル基の存在によりポリマー主鎖近傍の親水性が増し、より円滑な現像が可能となったためと考えられる。

【0008】

従って、本発明は以下の $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物を提供する。

[I] 下記一般式（1）で示される $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物。

【化4】

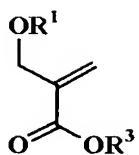


(1)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基で、このアルキル基はハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基を含んでいてもよい。R<sup>2</sup>は炭素数3～20の脂環構造を有する1価の有機基を表す。)

[II] 下記一般式（2）で示される $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物。

## 【化5】

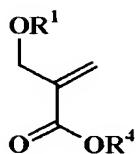


(2)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基で、このアルキル基はハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基を含んでいてもよい。R<sup>3</sup>は炭素数4～20の脂環構造を有する3級アルキル基を表す。)

[III] 下記一般式(3)で示される $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物。

## 【化6】



(3)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基で、このアルキル基はハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基を含んでいてもよい。R<sup>4</sup>は炭素数4～20のラクトン構造を有する有機基を表す。)

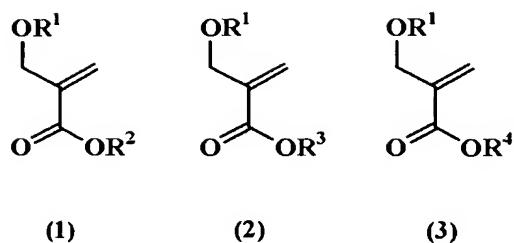
## 【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物。は、下記一般式(1)、(2)及び(3)で表されるものである。

## 【0010】

## 【化7】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基で、このアルキル基はハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基を含んでいてもよい。R<sup>2</sup>は炭素数3～20の脂環構造を有する1価の有機基を表す。R<sup>3</sup>は炭素数4～20の脂環構造を有する3級アルキル基を表す。R<sup>4</sup>は炭素数4～20のラクトン構造を有する有機基を表す。)

## 【0011】

R<sup>1</sup>の炭素数1～10のアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、ハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基を含んでいてもよい。このようなアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、デシル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、1-エトキシエチル基、2-テトラヒドロピラニル基、ホルミル基、アセチル基、メトキシアセチル基、アセトキシアセチル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基を例示できる。

## 【0012】

R<sup>2</sup>の炭素数3～20の脂環構造を有する1価の有機基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ジシクロヘプチル基、ジシクロオクチル基、ジシクロノニル基、ジシクロデカニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、シクロヘキシルメチル基、ジシクロヘプチルメチル基、イソボルニル基、メンチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ヒドロキシジシクロヘプチル基、ヒド

ロキシアダマンチル基、更に後述のR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の例を例示できる。

### 【0013】

R<sup>3</sup>の炭素数4～20の脂環構造を有する3級アルキル基としては、1-メチルシクロプロピル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-シクロペンチルシクロペンチル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-シクロペンチルシクロヘキシル基、1-シクロヘキシルシクロヘキシル基、2-メチル-2-ノルボニル基、2-エチル-2-ノルボニル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、8-エチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、3-メチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、3-エチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-アダマンチル-1-メチルエチル基、1-メチル-3-オキソ-1-シクロヘキシル基、1-メチル-1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エチル基、5-ヒドロキシ-2-メチル-2-アダマンチル基、5-ヒドロキシ-2-エチル-2-アダマンチル基を例示できる。

### 【0014】

R<sup>4</sup>の炭素数4～20のラクトン構造を有する有機基としては、ブチロラクトニル基、バレロラクトニル基、1,3-シクロヘキサンカルボラクトニル基、4-オキサ-5-オキソトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、2,6-ノルボルナンカルボラクトン-3-イルメチル基、2,6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル基、3-メトキシカルボニル-2,6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル基、7-オキサ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル基を例示できる。

### 【0015】

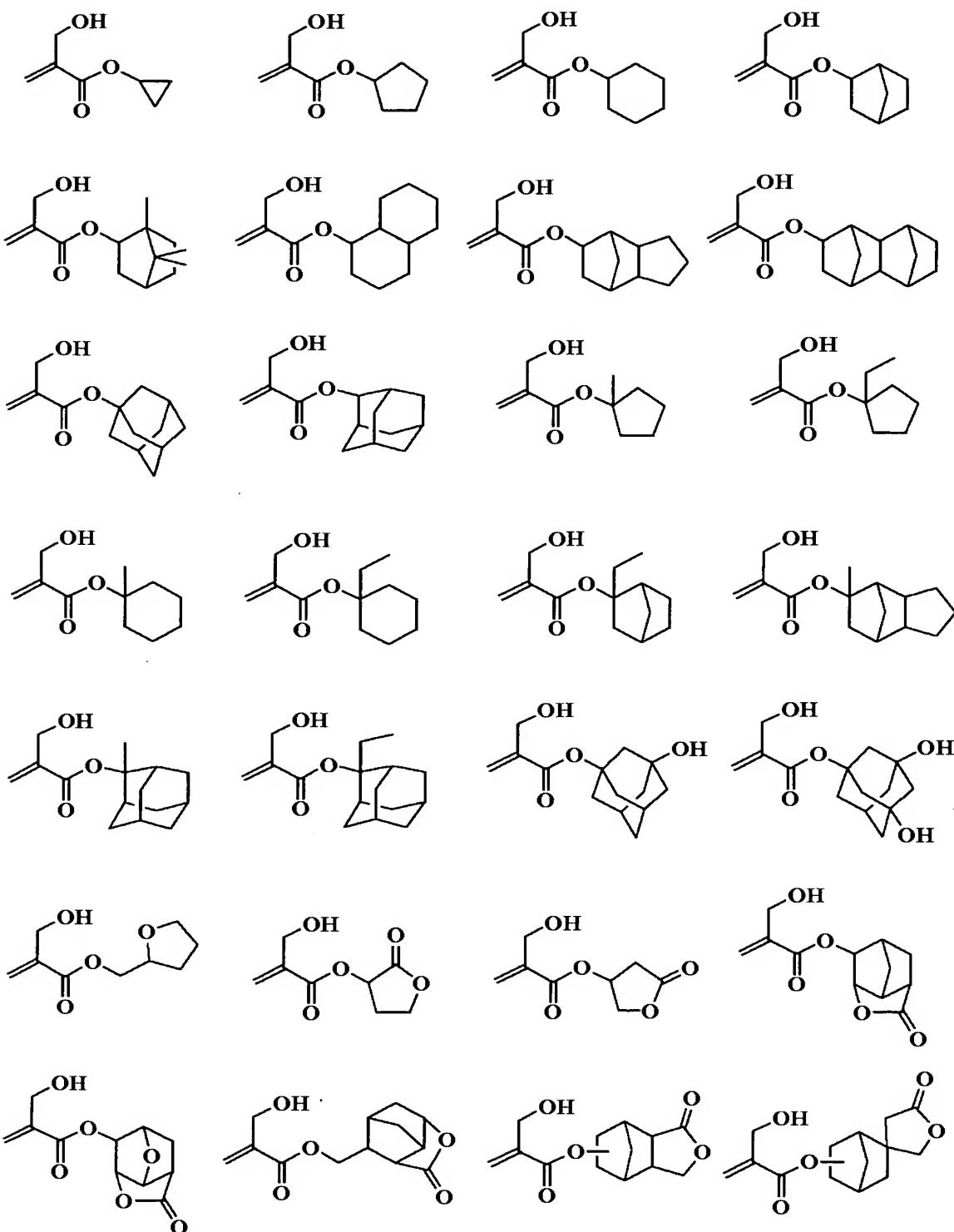
用途に応じてR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>を選択することにより、極性など分子全体の性質を最適に調整し、ひいては本化合物を利用したフォトレジストの特性を調整することが可能である。

**【0016】**

本発明のエステル化合物として具体的には下記の化合物を例示できるが、これらに限定されない。なお、下記式において、Meはメチル基、Acはアセチル基、Etはエチル基を示す。

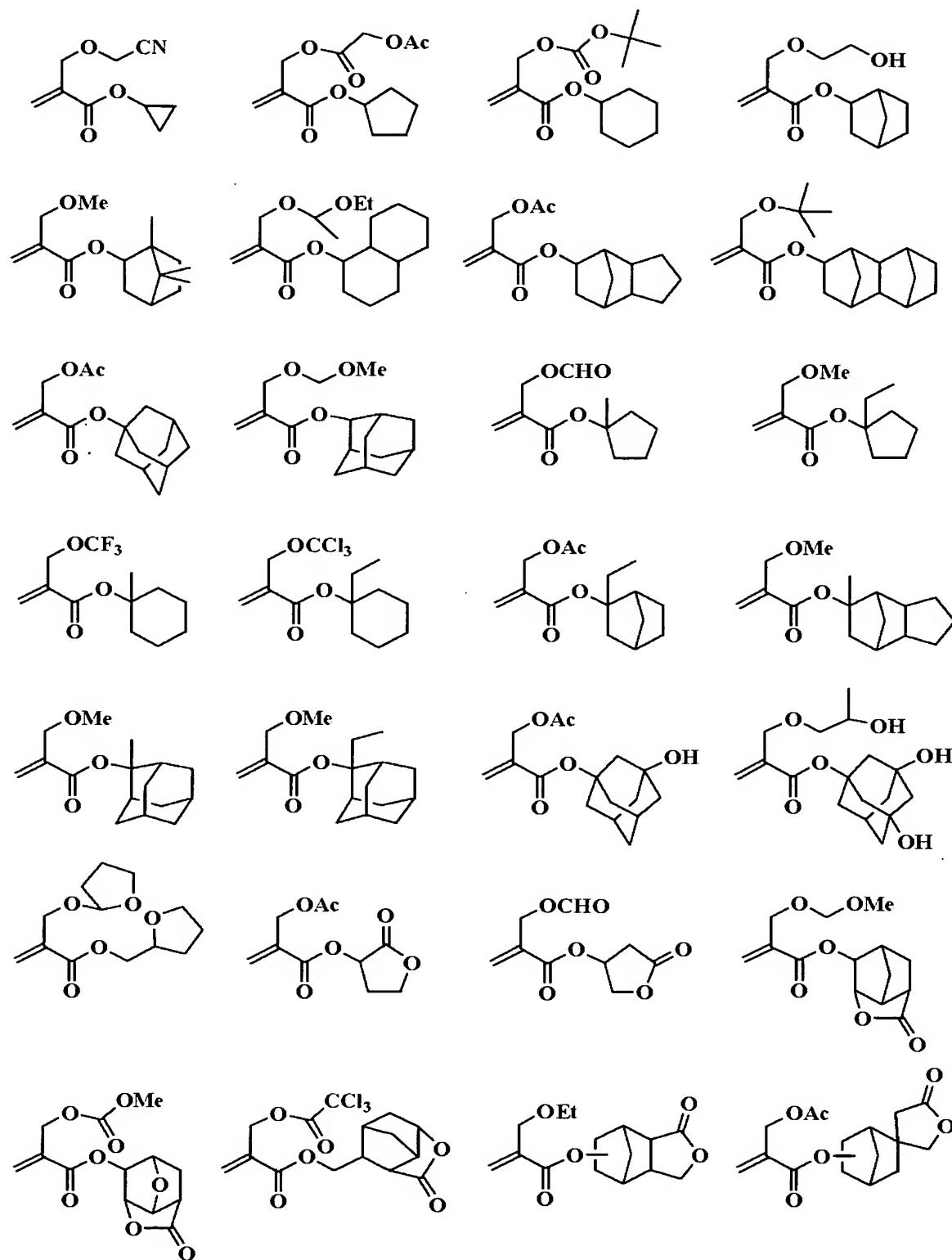
**【0017】**

## 【化8】



【0018】

## 【化9】



【0019】

本発明の式（1）の $\alpha$ 位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレー

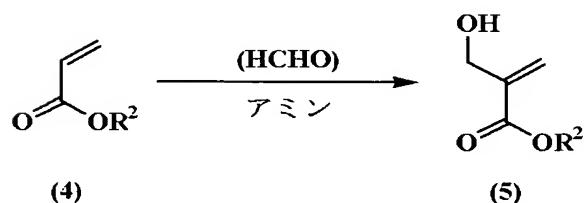
ト化合物は、例えば以下に示す合成法で製造できるが、本発明においてはこの方法に限定されるものではない。以下、詳しく説明する。

[0020]

まず、式(1)でR<sup>1</sup>=Hである場合は、常法により調製した対応するアクリレート化合物(4)より以下のように1段階で合成することが可能である。本反応は、下記に示すように、アクリレート化合物のα位のヒドロキシメチル化反応であって式(4)で示されるアクリレート化合物に溶媒中又は無溶媒でアミン化合物の存在下1当量のホルムアルデヒド等価体を作用させることにより、式(5)で示されるα-(ヒドロキシメチル)アクリレート化合物を得ることができる。

[0 0 2 1]

【化10】



(式中、R<sup>2</sup>は炭素数3～20の脂環構造を有する1価の有機基を表す。)

[0 0 2 2]

上記ヒドロキシメチル化反応に用いられるアミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]7-ウンデセンを例示できる。アミン化合物の使用量は、原料1モルに対し0. 001～1.0モル、特に0. 01～1モルとすることが好ましい。0. 001モル未満の使用では反応が進行しない場合があり、1.0モルを超える使用では過剰に使用する効果がない場合がある。

[0 0 2 3]

ホルムアルデヒド等価体としては、ガス状ホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、1, 3, 5-トリオキサンを例示できる。ホルムアルデヒ

ド等価体の使用量は、原料1モルに対しホルムアルデヒドとして0.2～1.0モル、特に0.5～2モルとすることが好ましい。0.2モル未満の使用では原料のアクリレート化合物が大量に残存するため収率が大幅に低下する場合があり、1.0モルを超える使用では大量の副生成物の生成のため収率が大幅に低下する場合がある。

#### 【0024】

上記ヒドロキシメチル化反応に溶媒を用いる場合、溶媒としては、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素類；ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、2-ブタノンなどのケトン類；アセトニトリルなどのニトリル類；ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒類；水から選択して単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

#### 【0025】

上記ヒドロキシメチル化反応の反応温度は、-20℃～100℃程度が好ましく、原料及び反応条件により適切な反応温度を選べるが、例えばアミン化合物として1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンを、ホルムアルデヒド等価体としてホルムアルデヒドを用い水中で反応を行った場合は、0℃～60℃が特に好ましい。反応温度が高くなるほど副反応が顕著になり、また蒸発によりホルムアルデヒドが失われるため、現実的速度で反応が進行する範囲のなるべく低温で反応を行うことが、高収率を達成するために重要である。

#### 【0026】

上記付加反応の反応時間は収率向上のため薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーなどにより反応の進行を追跡して決定することが好ましいが、通常1～200時間程度である。

#### 【0027】

反応終了後は、通常の水系後処理(aqueous work-up)により目的物(5)のα-(ヒドロキシメチル)アクリレート化合物を得る。目的物(

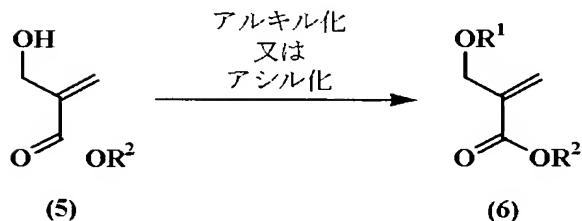
5) は再結晶、クロマトグラフィー、蒸留などの常法により精製することが可能である。

### 【0028】

次に、式(1)でR<sup>1</sup>が炭素数1～10のハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基を含んでいてもよいアルキル基である場合は、上記反応で得られたα-(ヒドロキシメチル)アクリレート化合物(5)に対し、常法によりアルキル化又はアシリル化反応を行うことにより、目的とする化合物(6)を得ることができる。得られたα-(アルコキシメチル)又はα-(アシロキシメチル)アクリレート化合物(6)はクロマトグラフィー、蒸留、再結晶などの常法により精製することが可能である。

### 【0029】

#### 【化11】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基で、このアルキル基はハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基を含んでいてもよい。R<sup>2</sup>は炭素数3～20の脂環構造を有する1価の有機基を表す。)

### 【0030】

本発明の化合物は、フォトレジスト材料のベースポリマーとして好適な重合体を与えるためのモノマーとして有用である。

### 【0031】

本発明のα位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物をモノマーとして用い、そのポリマーを製造する場合、一般的には、モノマーと溶媒を混合し、触媒又は重合開始剤を添加して、場合によっては、加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。この重合は、常法に従って行うことができる。上記の重合の例としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などを挙げる

ことができ、必要に応じて他の1種又はそれ以上の重合性2重結合を有する化合物を共重合させることも可能である。

### 【0032】

上記の重合により得られたポリマーをベースポリマーとしたレジスト材料は、これに有機溶剤と酸発生剤を加えて調製する方法が一般的である。更に必要に応じて、架橋剤、塩基性化合物、溶解阻止剤等を加えることができる。これらのレジスト材料の調製は、常法に従って行うことができる。

### 【0033】

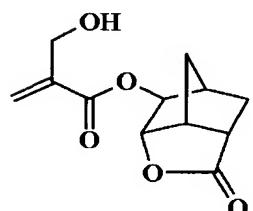
#### 【実施例】

以下、実施例及び参考例を示して、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、下記式において、M<sub>e</sub>はメチル基、A<sub>c</sub>はアセチル基を示す。

### 【0034】

【実施例1】  $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（2，6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル）の合成

#### 【化12】



(7)

### 【0035】

アクリル酸（2，6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル）118 g、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン31.8 g、37%ホルマリン50.6 g、テトラヒドロフラン250 gを混合し、20時間攪拌した。反応液を塩酸で中和したのち、通常の水系後処理（aqueous work-up）を行った。溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、式(7)で示される $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（2，6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル）81.0 gを得た（収率60%）。

(IR、NMR分析結果)

IR (薄膜) :

$\nu = 3479, 2980, 2883, 1782, 1716, 1637, 1452, 1396, 1342, 1308, 1267, 1180, 1163, 1151, 1057, 1043, 1028, 1012, 998, 954 \text{ cm}^{-1}$

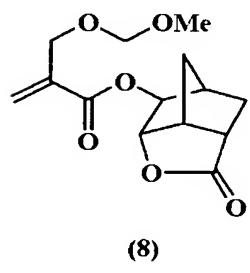
$^1\text{H-NMR}$  (600MHz in  $\text{CDCl}_3$ ) :

$\delta = 1.58$  (1H, b r. d,  $J = 11.6 \text{ Hz}$ ), 1.69 (1H, b r. d,  $J = 13.8 \text{ Hz}$ ), 1.93 (1H, b r. d,  $J = 11.6 \text{ Hz}$ ), 1.97 (1H, d d d,  $J = 13.7, 11.3, 4.5 \text{ Hz}$ ), 2.24 (1H, b r. s), 2.46–2.52 (2H, m), 3.14 (1H, m), 4.23 (2H, s), 4.49 (1H, d,  $J = 4.8 \text{ Hz}$ ), 4.58 (1H, m), 5.81 (1H, d,  $J = 1.0 \text{ Hz}$ ), 6.15 (1H, d,  $J = 1.0 \text{ Hz}$ ).

### 【0036】

[実施例2]  $\alpha$ -(メトキシメトキシメチル) アクリル酸 (2,6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル) の合成

### 【化13】



(8)

### 【0037】

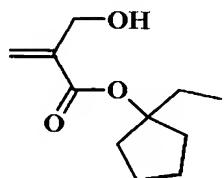
実施例1で得られた  $\alpha$ -(ヒドロキシメチル) アクリル酸 (2,6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル) 23.8g、トリエチルアミン 15.2g、アセトニトリル 200g の混合物を攪拌しながら、クロロメチルメチルエーテル 9.7g を加えた。20時間攪拌後、水を加えて反応を停止した。続いて通常の水系後処理 (aqueous work-up) を行ったのち、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、式(8)で示され

る $\alpha$ -（メトキシメトキシメチル）アクリル酸（2, 6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル）22.0 gを得た（収率78%）。

### 【0038】

[実施例3]  $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（1-エチルシクロペンチル）の合成

### 【化14】



(9)

### 【0039】

アクリル酸（2, 6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル）の代わりにアクリル酸（1-エチルシクロペンチル）95.4 gを用いた以外は実施例1と同様の反応を行い、減圧蒸留により精製（沸点：82°C/30Pa）し、式（9）で示される $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（1-エチルシクロペンチル）を得た（収率68%）。

（IR、NMR分析結果）

IR（薄膜）：

$\nu = 3466, 2970, 2877, 1707, 1635, 1462, 1392, 1336, 1273, 1227, 1163, 1113, 1055, 949 \text{ cm}^{-1}$

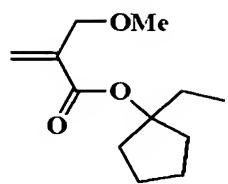
$^1\text{H-NMR}$  (600MHz in  $\text{CDCl}_3$ )：

$\delta = 0.86$  (3H, m), 1.56-1.76 (6H, m), 2.01 (2H, m), 2.14 (2H, m), 2.61 (1H, b r), 4.28 (2H, s), 5.74 (1H, m), 6.16 (1H, m).

### 【0040】

[実施例4]  $\alpha$ -（メトキシメチル）アクリル酸（1-エチルシクロペンチル）の合成

## 【化15】



(10)

## 【0041】

$\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（1-エチルシクロペンチル）19.8 g、ヨウ化メチル40.0 g、酸化銀（I）30.0 g、N, N-ジメチルホルムアミド50 gの混合物を50°Cで30時間攪拌した。固体物を濾過により除いたのち、通常の水系後処理（aqueous work-up）を行った。溶媒を減圧留去後、減圧蒸留により精製を行い（沸点：53°C/16 Pa）、式（10）で示される $\alpha$ -（メトキシメチル）アクリル酸（1-エチルシクロペンチル）を得た（収率62%）。

（IR、NMR分析結果）

IR（薄膜）：

$\nu = 2970, 1939, 2877, 2835, 2816, 1720, 1709, 1637, 1460, 1396, 1323, 1277, 1161, 1113, 948 \text{ cm}^{-1}$

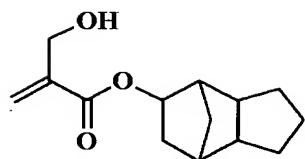
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz in  $\text{CDCl}_3$ )：

$\delta = 0.86$  (3 H, t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ ), 1.58–1.75 (6 H, m), 2.00 (2 H, q,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ ), 2.14 (2 H, m), 3.38 (3 H, s), 4.09 (2 H, dd), 5.76 (1 H, dt), 6.20 (1 H, dt).

## 【0042】

[実施例5]  $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（8-トリシクロ[5.2.1.0]デシル）の合成

## 【化16】



(11)

## 【0043】

アクリル酸（2, 6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル）の代わりにアクリル酸（8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル）117gを用いた以外は実施例1と同様の方法により、式(11)で示される $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル）を得た（収率60%）。

(IR、NMR分析結果)

IR (薄膜) :

$\nu = 3467, 2949, 2862, 1709, 1635, 1475, 1448, 1396, 1309, 1267, 1223, 1157, 1134, 1055, 1022, 984, 947 \text{ cm}^{-1}$

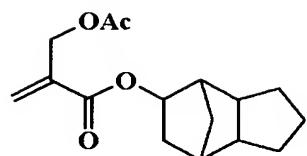
<sup>1</sup>H-NMR (600MHz in CDCl<sub>3</sub>) :

$\delta = 0.88 - 1.00$  (2H, m), 1.22 (1H, d t t, J = 12.4, 12.4, 6.9Hz), 1.29 (1H, m), 1.36 (1H, m), 1.45 (1H, d d d, J = 13.4, 4.5, 2.1Hz), 1.63 - 1.72 (2H, m), 1.73 - 1.90 (4H, m), 2.04 (1H, d, J = 4.5Hz), 2.11 (1H, s), 2.40 (1H, b r. s), 4.30 (2H, s), 4.65 (1H, J = 7.2Hz), 5.78 (1H, m), 6.19 (1H, d, J = 1.0Hz).

## 【0044】

[実施例6]  $\alpha$ -（アセトキシメチル）アクリル酸（8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル）の合成

## 【化17】



(12)

## 【0045】

$\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル）23.6 g、ピリジン15.8 gの混合物に、無水酢酸15.3 gを加え、20時間攪拌した。水を加えて反応を停止したのち、通常の水系後処理（aqueous work-up）を行った。溶媒を減圧留去後、減圧蒸留により精製を行い（沸点：123°C/13Pa）、式（12）で示される $\alpha$ -（アセトキシメチル）アクリル酸（8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル）23.7 gを得た（収率90%）。

（IR、NMR分析結果）

IR（薄膜）：

$\nu = 2951, 2864, 1749, 1722, 1643, 1475, 1448, 1400, 1369, 1311, 1271, 1228, 1184, 1167, 1157, 1134, 1047, 982, 953 \text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz in CDCl<sub>3</sub>)：

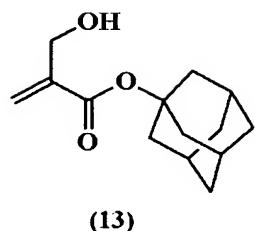
$\delta = 0.88 - 0.99$  (2H, m), 1.21 (1H, d t t, J=12.4, 12.4, 6.5Hz), 1.28 (1H, d t, J=10.3, 1.2Hz), 1.35 (1H, b r. d, J=10.3Hz), 1.44 (1H, d d d, J=13.4, 4.5, 2.1Hz), 1.62 - 1.70 (2H, m), 1.72 - 1.89 (4H, m), 2.03 (1H, d, J=4.5Hz), 2.08 (3H, s), 2.11 (1H, b r. s), 4.65 (1H, b r. d, J=6.9Hz), 4.77 (2H, b r. s), 5.78 (1H, m), 6.31 (1H, d, J=1.0Hz).

## 【0046】

[実施例7]  $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（1-アダマンチル）の

## 合成

## 【化18】



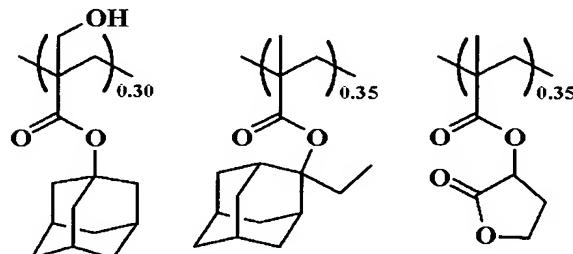
## 【0047】

アクリル酸（2, 6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル）の代わりにアクリル酸（1-アダマンチル）117gを用いた以外は実施例1と同様の方法により、式（13）で示される $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（1-アダマンチル）を得た（収率60%）。

## 【0048】

[参考例1] 本発明の $\alpha$ -（オキシメチル）アクリル酸エステル化合物を用いた重合体の合成例

## 【化19】



(14)

## 【0049】

実施例7で得られた $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸（1-アダマンチル）7.1g、メタクリル酸（2-エチル-2-アダマンチル）8.7g、メタクリル酸（2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル）6.0g、N; N' -アゾビスイソブチロニトリル60mg、テトラヒドロフラン80mlの混合物を窒素雰囲気下、60℃で20時間加熱攪拌した。放冷後、激しく攪拌したメタノール2L中に反応混合物を滴下し、析出した沈殿を濾別分離した。得られた固体をメタノール洗浄後、減圧乾燥し、式（14）に示す目的の重合体を16.4g得た

(収率75%)。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの積分比より共重合比はおよそ30:35:35であった。GPC分析による重量平均分子量はポリスチレン換算で9,800、分散度( $M_w/M_n$ )は1.80であった。

### 【0050】

#### [参考例2] 重合体を用いたレジストパターンの形成例

参考例1で得られた重合体を用いて、以下に示す組成でレジスト材料を調製した。

- (A) ベースポリマー(参考例1で得られた重合体) 80重量部
- (B) 酸発生剤としてトリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム1.0重量部
- (C) 溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート480重量部
- (D) 塩基性化合物としてトリブチルアミン0.08重量部

このレジスト材料を孔径 $0.2\mu m$ のテフロン(登録商標)フィルターを用いて濾別した後、90°Cで40秒間ヘキサメチルジシラザンを噴霧したシリコンウェハー上へ回転塗布し、120°Cで90秒間の熱処理を施して、厚さ500nmのレジスト膜を形成した。これをArFエキシマレーザー光で露光し、120°Cで90秒間の熱処理を施した後、23°Cまで冷却し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23°Cで60秒間浸漬現像を行い、1:1のライン・アンド・スペース・パターンを形成した。現像済ウェハーを上空SEMで観察したところ、 $0.13\mu m$ のパターンまでパターン崩壊及び剥がれなく解像していることが確認された。このことから本発明のフォトレジスト材料は優れた解像性を有することが分かった。

### 【0051】

#### [参考例3] 重合体の透明性の評価

参考例1で得た重合体1.0gをシクロヘキサン6.0gに溶解したのち、孔径 $0.2\mu m$ のテフロン(登録商標)フィルターを用いて濾過した。得られた溶液を石英基板上に回転塗布し、90°Cで60秒間の熱処理を施して、膜厚500nmの薄膜を形成した。この薄膜について、紫外可視分光光度計を用いて19

3 nmにおける透過率を測定したところ、膜厚500 nmあたり76%の透過率であった。この結果から本発明の重合体はエキシマレーザー用フォトレジストベースポリマーとして十分な透明性を有することが確認された。

### 【0052】

#### [参考例4] 重合体のエッティング耐性の評価

参考例1で得た重合体2 gをシクロヘキサン10 gに溶解したのち、孔径0.2 μmのテフロン（登録商標）フィルターを用いて濾過した。得られた溶液をシリコンウエハー上に回転塗布し、90 °Cで60秒間の熱処理を施して、膜厚700 nmの薄膜を形成した。この薄膜についてリアクティブイオンエッティング装置を用いて、Power 100 W、圧力5 Pa、ガス流量30 ml/minの条件でCF<sub>4</sub>ガスに対するエッティング速度を測定した。その結果、エッティング速度（ノボラックレジストを1.00として規格化した値）は1.10であった。一方、比較のためにKrFレジストのベースポリマーとして使用されているポリ(p-ヒドロキシスチレン)についても測定を行い、エッティング速度は1.20であった。この結果から本発明の重合体はCF<sub>4</sub>ガスに対するエッティング速度が遅く、ドライエッティング耐性に優れていることが確認された。

### 【0053】

#### 【発明の効果】

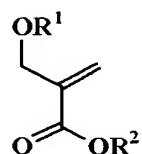
本発明のα位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物より製造した重合体は、透明性、特にエキシマレーザー露光波長での透明性及びドライエッティング耐性に優れ、更に、本発明のα位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物より製造した重合体を用いて調製したレジスト材料は、高エネルギー線によく感応し、解像性に優れ、かつ現像工程の進行が円滑であるため、微細なパターンを容易に形成でき、超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。従って、本発明のα位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物は、レジスト材料のベースポリマー用モノマーとしてレジストの解像性とエッティング耐性を両立させる上で非常に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 式（1）で示される  $\alpha$  位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物。

【化1】



(1)

(R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基で、このアルキル基はハロゲン原子、水酸基、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基を含んでいてもよい。R<sup>2</sup>は炭素数3～20の脂環構造を有する1価の有機基を表す。)

【効果】 本発明の  $\alpha$  位メチル基に酸素置換基を有する脂環含有メタクリレート化合物より製造した重合体は、透明性、特にエキシマレーザー露光波長での透明性及びドライエッチング耐性に優れ、更に、これを用いて調製したレジスト材料は、高エネルギー線によく感応し、解像性に優れ、かつ現像工程の進行が円滑であるため、微細なパターンを容易に形成でき、超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【選択図】 なし

特願 2003-061476

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| 1. 変更年月日<br>[変更理由]<br>住 所<br>氏 名 | 1990年 8月22日<br>新規登録<br>東京都千代田区大手町二丁目6番1号<br>信越化学工業株式会社         |
| 2. 変更年月日<br>[変更理由]<br>住 所<br>氏 名 | 2003年 4月11日<br>名称変更<br>住所変更<br>東京都千代田区大手町二丁目6番1号<br>信越化学工業株式会社 |